

# HEAT-SHRINKABLE MULTILAYERED FILM

**Patent number:** JP2002166509  
**Publication date:** 2002-06-11  
**Inventor:** TOTANI HIDEKI; SATO EIJI  
**Applicant:** DENKI KAGAKU KOGYO KK  
**Classification:**  
**- international:** *B32B7/02; B32B27/30; C08F293/00; C08K5/09; C08K5/20; C08L53/02; B32B7/02; B32B27/30; C08F293/00; C08K5/00; C08L53/00; (IPC1-7): B32B27/30; B32B7/02; C08F293/00; C08K5/09; C08K5/20; C08L53/02; C08L25/02; C08L51/04; C08L53/02; C08L53/02; C08L91/06*  
**- european:**  
**Application number:** JP20000368080 20001204  
**Priority number(s):** JP20000368080 20001204

**Report a data error here**

## Abstract of JP2002166509

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a heat-shrinkable multiplayered film excellent in rigidity, heat shrinkability, lubricity, blocking resistance, printability an interlaminar bonding properties. **SOLUTION:** The heat-shrinkable multilayered film has an outer layer comprising a film formed from a component which is obtained by compounding a specific amount of at least one lubricant selected from the group consisting of a fatty acid amide, hydrocarbon wax and a fatty acid with a polymer (composition) based on a specific vinyl aromatic hydrocarbon and conjugated diene.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-166509

(P2002-166509A)

(43) 公開日 平成14年6月11日 (2002.6.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
B 3 2 B 27/30		B 3 2 B 27/30	B 4 F 1 0 0
7/02	1 0 6	7/02	1 0 6 4 J 0 0 2
C 0 8 F 293/00		C 0 8 F 293/00	4 J 0 2 6
C 0 8 K 5/09		C 0 8 K 5/09	
5/20		5/20	
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-368080 (P2000-368080)

(22) 出願日 平成12年12月4日 (2000.12.4)

(71) 出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72) 発明者 戸谷 英樹

千葉県市原市五井南海岸6 電気化学工業  
株式会社千葉工場内

(72) 発明者 佐藤 英次

千葉県市原市五井南海岸6 電気化学工業  
株式会社千葉工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱収縮性多層フィルム

(57) 【要約】

【課題】 剛性、熱収縮性、滑性、耐ブロッキング性、印刷性及びに層間密着性に優れた熱収縮性多層フィルムを提供すること。

【解決手段】 特定のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの共重合体を主体にした重合体（組成物）に、脂肪酸アמיד、炭化水素ワックス、脂肪酸から選ばれた少なくとも1種以上の滑剤を特定量配合して得た成分から形成されるフィルムを外層に用いた熱収縮性多層フィルムとすること。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一つの外層が、下記の

(a)、(b)、(c)を含有し、かつ(a)50～100質量部、(b)0～50質量部、及び(c)が(a)と(b)の和100質量部あたり0.03～0.5質量部とからなる成分で形成されていることを特徴とする熱収縮性多層フィルム。

(a) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの比が60～90:40～10であるブロック共重合体

(b) 下記の(i)乃至(iv)から選ばれた少なくとも1種のビニル芳香族炭化水素系重合体

(i) ビニル芳香族炭化水素重合体

(ii) ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸からなる共重合体

(iii) ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体

(iv) ゴム変性スチレン系重合体

(c) 下記の(v)～(vii)から選ばれた少なくとも1種の滑剤

(v) 脂肪酸アמיד

(vi) 炭化水素ワックス

(vii) 脂肪酸

【請求項2】 (a) ブロック共重合体のブロック率が70～90質量%、オゾン分解後のビニル芳香族炭化水素ブロックの数平均分子量が10,000～50,000であることを特徴とする請求項1記載の熱収縮性多層フィルム。

【請求項3】 (c) 滑剤が(v)脂肪酸アמידと(vi)炭化水素ワックスとからなり、(v)脂肪酸アמידが0.3質量部以下(但し、0質量部は含まず)であることを特徴とする請求項1乃至2のいずれか1項記載の熱収縮性多層フィルム。

【請求項4】 (c) 滑剤が(v)脂肪酸アמידと(vii)脂肪酸とからなり、(vii)脂肪酸が0.3質量部以下(但し、0質量部は含まず)であることを特徴とする請求項1乃至2のいずれか1項記載の熱収縮性多層フィルム。

【請求項5】 (c) 滑剤が(vi)炭化水素ワックスと(vii)脂肪酸とからなり、(vii)脂肪酸が0.3質量部以下(但し、0質量部は含まず)であることを特徴とする請求項1乃至2のいずれか1項記載の熱収縮性多層フィルム。

【請求項6】 (c) 滑剤が(v)脂肪酸アמידと(vi)炭化水素ワックスと(vii)脂肪酸とからなり、(v)脂肪酸アמידが0.3質量部以下(但し、0質量部は含まず)であり(vii)脂肪酸が0.3質量部以下(但し、0質量部は含まず)であることを特徴とする請求項1乃至2のいずれか1項記載の熱収縮性多層フィルム。

【請求項7】 (a) ブロック共重合体がスチレンーブタ

ジエンブロック共重合体で、(b)ビニル芳香族炭化水素系重合体がポリスチレン、耐衝撃性ゴム変性スチレン樹脂(HIPS)、スチレンーメタアクリル酸共重合体、スチレンー $n$ ブチルアクリレート共重合体、及びスチレンー $n$ ブチルアクリレートーメチルメタアクリレート共重合体から選ばれた少なくとも1種の重合体を用いることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項記載の熱収縮性多層フィルム。

【請求項8】 請求項1記載の外層成分で形成された外層フィルム表面の静止摩擦係数が0.2～0.5であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項記載の熱収縮性多層フィルム。

【請求項9】 最外層の少なくとも一層が請求項1乃至7記載のフィルムであり、内層乃至は二層の場合の他層が下記の(d)ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体及び/又は(b)ビニル芳香族炭化水素系重合体から選ばれた少なくとも1種のスチレン系重合体から形成された層を有することを特徴とする熱収縮性多層フィルム。

(d) スチレン系重合体

(viii) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体

(i) ビニル芳香族炭化水素重合体

(ii) ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸からなる共重合体

(iii) ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体

(iv) ゴム変性スチレン系重合体

【請求項10】 内層乃至は二層の場合の他層がスチレンーブタジエンブロック共重合体、ポリスチレン、スチレンー $n$ ブチルアクリレート共重合体、MBS重合体、及びMBAS重合体から選ばれた少なくとも1種の重合体成分で形成された層を有することを特徴とする請求項9記載の熱収縮性多層フィルム。

【請求項11】 請求項1記載の外層成分で形成された外層フィルム表面の静止摩擦係数が0.2～0.5であることを特徴とする請求項9又は10のいずれか1項記載の熱収縮性多層フィルム。

【請求項12】 引張弾性率が1300(MPa)以上で、熱収縮率が30(%)以上で、かつインキ剥離率30(%)以下であることを特徴とする請求項9乃至11のいずれか1項記載の熱収縮性多層フィルム。

【請求項13】 層間密着性に優れ、かつ耐ブロッキング性に優れることを特徴とする請求項9乃至12のいずれか1項記載の熱収縮性多層フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、剛性、熱収縮性、滑性、耐ブロッキング性、印刷性及び層間密着性に優れた熱収縮性多層フィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、容器の収縮包装や収縮ラベルとして用いられる熱収縮性フィルムには、熱収縮性や収縮後の仕上がりがよく、廃棄の際にもポリ塩化ビニルのような環境汚染問題のない点から、スチレン-ブタジエン系ブロック共重合体フィルムが用いられている。しかし、このフィルムは柔らかく腰がない、自然収縮が大きいといった問題があり、これらの欠点を改良すべく各種多層フィルムが提案されている（特開平9-114380号公報、特開平11-77916号公報）。しかしながら、これらのフィルムは、外層樹脂から内層樹脂への滑剤の移行が起こり、外層樹脂単独で製膜したフィルムに比べ、表面特性が劣るという問題がある。その対策として外層樹脂に滑剤を多量に添加することも考えられるが、多量すぎると印刷性が劣るという問題が生じる。また、多層にした場合、層間の密着性が劣るという問題も生じる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような状況を踏まえ、剛性、熱収縮性、滑性、耐ブロッキング性、印刷性及びに層間密着性に優れた熱収縮性多層フィルムを提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる目的を果たすべく鋭意研究を重ねた結果、特定のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの共重合体を主体にし、特定の滑剤を特定量配合して得たフィルムを外層に用いることにより、剛性、熱収縮性、表面特性に優れた多層フィルムが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち本発明は、少なくとも一つの外層が、下記の（a）、（b）、（c）を含有し、かつ

（a）50～100質量部、（b）0～50質量部、及び（c）が（a）と（b）の和100質量部あたり0.03～0.5質量部とからなる成分で形成されている熱収縮性多層フィルムに関する。

（a）ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの比が60～90：40～10であるブロック共重合体

（b）下記の（i）乃至（iv）から選ばれた少なくとも1種のビニル芳香族炭化水素系重合体

（i）ビニル芳香族炭化水素重合体

（ii）ビニル芳香族炭化水素と（メタ）アクリル酸からなる共重合体

（iii）ビニル芳香族炭化水素と（メタ）アクリル酸エステルからなる共重合体

（iv）ゴム変性スチレン系重合体

（c）下記の（v）～（vii）から選ばれた少なくとも1種の滑剤

（v）脂肪酸アミド

（vi）炭化水素ワックス

（vii）脂肪酸

【0006】なお、外層を構成する（a）ブロック共重合体がビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの比が60～90：40～10である。またブロック率が70～90質量%、オゾン分解後のビニル芳香族炭化水素ブロックの分子量が10,000～50,000であることが好ましい。更には外層フィルム表面の静止摩擦係数が0.2～0.5であることが特に好ましい。また、内層乃至は二層の場合の他層が下記の（d）ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体及び／又は（b）ビニル芳香族炭化水素系重合体から選ばれた少なくとも1種のスチレン系重合体から形成された層を有する熱収縮性多層フィルムであることが好ましい。

（d）スチレン系重合体

（viii）ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体

（i）ビニル芳香族炭化水素重合体

（ii）ビニル芳香族炭化水素と（メタ）アクリル酸からなる共重合体

（iii）ビニル芳香族炭化水素と（メタ）アクリル酸エステルからなる共重合体

（iv）ゴム変性スチレン系重合体

【0007】以下に本発明を詳細に説明する。本発明で使用される（a）ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体に用いられるビニル芳香族炭化水素としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等を挙げることができるが、特に一般的にはスチレンが挙げられる。

【0008】本発明で使用される（a）のブロック共重合体の製造に用いられる共役ジエンとしては、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン（イソプレン）、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン等が挙げられるが、特に一般的なものとしては、1,3-ブタジエン、イソプレンが挙げられる。

【0009】前記のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの質量比は、60～90：40～10であり、好ましくは70～85：30～15である。ビニル芳香族炭化水素の質量比が60質量%未満ではフィルムの剛性が、90質量%を超えると熱収縮性が低下して実用に供せない。

【0010】（a）のブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素のブロック率は、70～90質量%であることが好ましい。ブロック率が70質量%未満であるとフィルムの剛性が低下し、90質量%を超えると滑剤の表面への移行が進まず表面特性に劣るため実用に供せないきらいがある。なお、ビニル芳香族炭化水素のブロック率

は次式により求めたものである。即ち、ブロック率

(%) =  $(W1/W0) \times 100$  である。ここでW1は共重合体中のビニル芳香族炭化水素のブロック重合鎖の質量、W0はブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素の全重量を示す。また、前記式中のW1は、ブロック共重合体を公知文献「ラバーケミストリーアンド テクノロジー (Y. TANAKA, et. al., RUBBERCHEMISTRY AND TECHNOLOGY)」58, 16頁(1985)に記載の方法でオゾン分解し、得られたビニル芳香族炭化水素重合体成分をゲルパーミエーションクロマトグラフ(以下GPCと略す)測定して、クロマトグラムに対応する分子量を、標準ポリスチレン及びスチレンオリゴマーを用いて作成した検量線から求め、数平均分子量3,000を超えるものをピーク面積より定量して求めた。検出器として波長を254nmに設定した紫外分光検出器を使用した。

【0011】また、前記のオゾン分解後のビニル芳香族炭化水素ブロックの分子量は10,000~50,000であることが好ましい。分子量が10,000未満では滑剤のフィルム表面への移行が進みすぎるため印刷性が低下し、50,000を超えると滑剤のフィルム表面への移行が進まず耐ブロッキング性が劣るため、それぞれ実用に供せないきらいがある。更に好ましくは10,000~40,000である。

【0012】次に、本発明の(a)のブロック共重合体の製造について説明する。(a)のブロック共重合体は、有機溶剤中で有機リチウム化合物を開始剤としてビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを重合することによって得られる。有機溶剤としてはブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素あるいはベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素等公知の有機溶剤が使用できる。

【0013】また、有機リチウム化合物は分子中に1個以上のリチウム原子が結合した化合物であり、例えばエチルリチウム、n-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、t-ブチルリチウムのような単官能有機リチウム化合物、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルジリチウム、イソプレニルジリチウムのような多官能有機リチウム化合物が使用できる。

【0014】本発明に用いられるビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンは、前記したものが使用できるが、それぞれ1種又は2種以上を選んで重合に用いることができる。そして、前記の有機リチウム化合物を開始剤とするリビングアニオン重合では、重合反応に供したビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンはほぼ全量が重合体に転化する。

【0015】(a)のブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素のブロック率は、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを共重合させる際のランダム化剤の添加量により制御できる。ランダム化剤としては主としてテトラヒドロフラン(THF)が用いられるが、その他のエーテル類やアミン類、チオエーテル類、ホスホルアミド、アルキルベンゼンスルホン酸塩、カリウム又はナトリウムのアルコキシド等も使用できる。

【0016】ランダム化剤の適当なエーテル類としてはTHFの他に、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等が挙げられる。アミン類としては第三級アミン、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミンの他、環状アミン等も使用できる。その他にトリフェニルホスフィン、ヘキサメチルホスホルアミド、アルキルベンゼンスルホン酸カリウム又はナトリウム、カリウム又はナトリウムブトキシド等もランダム化剤として用いることができる。

【0017】ランダム化剤の添加量としては、全仕込み単量体100質量部に対し、0.001~10質量部が好ましい。添加時期は重合反応の開始前でも良いし、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの共重合鎖の重合前でも良い。また必要に応じて追加添加することもできる。

【0018】その他、機械的にビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを重合缶に連続フィードするか、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを重合缶に交互に少量ずつ分添することによってもブロック率は制御できる。

【0019】(a)のブロック共重合体のオゾン分解後のビニル芳香族炭化水素ブロックの分子量は、開始剤と単量体の比、及びビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの比により制御できる。

【0020】このようにして得られたブロック共重合体は、水、アルコール、二酸化炭素等の重合停止剤を、活性末端を不活性化させるのに十分な量を添加することにより、不活性化される。得られたブロック共重合体溶液より共重合体を回収する方法としては、①メタノール等の貧溶媒により析出させる方法、②加熱ロール等により溶媒を蒸発させて析出させる方法(ドラムドライヤー法)、③濃縮器により溶液を濃縮した後にベント式押出機で溶媒を除去する方法、④溶液を水に分散させ、水蒸気を吹き込んで溶媒を加熱除去して共重合体を回収する方法(スチームストリッピング法)等、任意の方法が採用できる。

【0021】本発明で使用する(b)のビニル芳香族炭化水素系重合体は、(i)ビニル芳香族炭化水素重合体、(ii)ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸からなる共重合体、(iii)ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体、(iv)ゴム変性スチレン系重合体から選ばれた少なくとも1種

の重合体である。

【0022】(i) ビニル芳香族炭化水素重合体としては、前記のビニル芳香族炭化水素の単独重合体または2種以上の共重合体が用いられる。特に一般的なものとしてポリスチレンが挙げられる。

【0023】(ii) ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸からなる共重合体は、前記のビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸を重合することによって得られるが、重合には各単量体をそれぞれ1種又は2種以上選んで用いることができる。

【0024】(メタ)アクリル酸としては、アクリル酸、メタクリル酸が挙げられる。

【0025】(iii) ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体は、前記のビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルを重合することにより得られるが、重合には各単量体をそれぞれ1種又は2種以上選んで用いることができる。

【0026】(メタ)アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸(2-エチル)ヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸(2-ヒドロキシ)エチル等が挙げられる。

【0027】前記(ii)又は(iii)の共重合体は、ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸又はビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルの質量比が5~99:95~1、好ましくは40~99:60~1、更に好ましくは70~99:30~1である単量体混合物を重合して得られる。

【0028】(iv) ゴム変性スチレン系重合体は、ビニル芳香族炭化水素もしくはこれと共重合可能な単量体と各種エラストマーとの混合物を重合することによって得られる。ビニル芳香族炭化水素としては、前記の(a)のブロック共重合体で説明したものが用いられ、これと共重合可能な単量体としては、(メタ)アクリル酸、

(メタ)アクリル酸エステル、アクリロニトリル等が挙げられる。また、エラストマーとしては、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンブロック共重合体エラストマー、クロロプレンゴム、天然ゴム等が用いられる。特に好ましいゴム変性スチレン系重合体としては、耐衝撃性ゴム変性スチレン樹脂(HIPS)、MBS樹脂、MBAS樹脂が挙げられる。

【0029】なお、MBS樹脂、MBAS樹脂は、まずポリブタジエン又はブタジエンを主成分とするスチレンとの共重合体ゴムラテックスを公知の乳化重合法で製造する。この際に、架橋剤や連鎖移動剤を使用しても良い。次に、MBS樹脂は、このゴムラテックスにスチレン、メチルメタクリレート及び/又はアルキルアクリレート、MBAS樹脂はスチレン、メチルメタクリレート、アクリロニトリル及び/又はアルキルアクリレートを

を添加し、グラフト重合を行うことによって得られる。MBA樹脂、MBAS樹脂に使用されるアルキルアクリレートは、前記の(iii) ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体で述べたアルキルアクリレートが挙げられる。

【0030】本発明において、(a)のブロック共重合体と(b)のビニル芳香族炭化水素系共重合体の質量比は、50~100:0~50であり、好ましくは55~100:0~45であり、更に好ましくは60~100:0~40である。(a)のブロック共重合体が50質量%未満では、フィルムの熱収縮性が不足する。

【0031】本発明で使用される(c)の滑剤は、

(v) 脂肪酸アミド、(vi) 炭化水素系ワックス、(vii) 脂肪酸から選ばれた少なくとも1種の滑剤である。

【0032】(v) 脂肪酸アミドとしては、ラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ペヘン酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド等の飽和脂肪酸モノアミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド等の不飽和脂肪酸モノアミド、N-ステアリルステアリン酸アミド、N-オレイルオレイン酸アミド、N-ステアリルオレイン酸アミド、N-オレイルステアリン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、N-オレイルパルミチン酸アミド、メチロールステアリン酸アミド、メチロールペヘン酸アミド等の置換アミド類、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスイソステアリン酸アミド、エチレンビスヒドロキシステアリン酸アミド、エチレンビスペヘン酸アミド、ヘキサメチレンビスヒドロキシステアリン酸アミド、N, N'-ジステアリルアジピン酸アミド、N, N'-ジステアリルセバシン酸アミド等の飽和脂肪酸ビスアミド、エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N, N'-ジオレイルセバシン酸アミド等の不飽和脂肪酸ビスアミド、m-キシリレンビスステアリン酸アミド、N, N'-ジステアリルイソフタル酸アミド等の芳香族ビスアミドが挙げられ、これらを単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。

【0033】(vi) 炭化水素ワックスとしては、ライスワックス、みつろう、モンタンワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシャー・トロプシュワックス、ポリエチレンワックス、変性ポリエチレンワックス、硬化ひまし油等が挙げられ、これらを単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。

【0034】(vii) の脂肪酸としては、前記の(v) 脂肪酸アミド製造の際に使用される飽和脂肪酸、不飽和

脂肪酸、N-置換脂肪酸等が挙げられる。すなわち、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ヒドロキシステアリン酸等の飽和脂肪酸、オレイン酸、エルカ酸、リシノール酸等の不飽和脂肪酸、N-ステアリルステアリン酸、N-オレイルオレイン酸、N-ステアリルオレイン酸、N-オレイルステアリン酸、N-ステアリルエルカ酸、N-オレイルパルミチン酸、メチロールステアリン酸、メチロールベヘン酸等の置換脂肪酸、メチレンビスステアリン酸、エチレンビスカプリン酸、エチレンビスラウリン酸、エチレンビスステアリン酸、エチレンビスイソステアリン酸、エチレンビスヒドロキシステアリン酸、エチレンビスベヘン酸、ヘキサメチレンビスヒドロキシステアリン酸、N、N'-ジステアリルアジピン酸、N、N'-ジステアリルセバシン酸等の飽和脂肪酸、エチレンビスオレイン酸、ヘキサメチレンビスオレイン酸、N、N'-ジオレイルアジピン酸、N、N'-ジオレイルセバシン酸等の不飽和脂肪酸、m-キシリレンビスステアリン酸、N、N'-ジステアリルイソフタル酸等が挙げられ、これらを単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。

【0035】本発明において、(c)の滑剤の配合量は、(a)のブロック共重合体と(b)のビニル芳香族炭化水素系重合体の和100質量部当たり、0.03~0.5質量部であり、好ましくは0.03~0.4質量部であることが好ましい。0.03質量部未満では滑性が不足し、耐ブロッキング性が劣るため、フィルムが密着してしまい、実用に供せない。また、0.5質量部を超えると印刷性が悪くなるため、実用に供せない。更に、(c)滑剤が(v)脂肪酸アミドと(vi)炭化水素ワックスとからなる場合は、(v)脂肪酸アミドが0.3質量部以下(但し、0質量部は含まず)であることが好ましい。また、(v)脂肪酸アミドと(vii)脂肪酸とからなる場合は、(vii)脂肪酸が0.3質量部以下(但し、0質量部は含まず)であることが好ましい。また、(c)滑剤が(v)脂肪酸アミドと(vi)炭化水素ワックスと(vii)脂肪酸とからなる場合は、(v)脂肪酸アミドが0.3質量部以下(但し、0質量部は含まず)であり(vii)脂肪酸が0.3質量部以下(但し、0質量部は含まず)であることが好ましい。

(c)滑剤が(v)脂肪酸アミドと(vi)炭化水素ワックスと(vii)脂肪酸とからなる場合は、(v)脂肪酸アミドが0.3質量部以下(但し、0質量部は含まず)であり(vii)脂肪酸が0.3質量部以下(但し、0質量部は含まず)であることが好ましい。

【0036】特に、後記する内層又は二層の場合の他層に使用する樹脂若しくは重合体によっては、滑剤の組み合わせを選択することも好ましい。例えば、本発明の外層を成している重合体種の成分よりも、(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸エステル単量体量が多い重合体種を用いて内層とする場合には、炭化水素ワックスを併用した系が好ましい。

【0037】外層を形成している(a)と(c)、又は

(a)と(b)と(c)とからなる成分には、必要に応じて種々の添加剤を配合することができる。添加剤としては、各種安定剤、加工助剤、耐光性向上剤、軟化剤、可塑剤、帯電防止剤、防曇剤、鉱油、フィラー、顔料、難燃剤等が挙げられる。

【0038】上記の安定剤としては、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール等のフェノール系酸化防止剤、トリスノニルフェニルフォスファイト等の燐系酸化防止剤等が挙げられる。加工助剤、耐光性向上剤、軟化剤、可塑剤、帯電防止剤、防曇剤、鉱油、フィラー、顔料、難燃剤等は、一般的な公知のものが挙げられる。

【0039】(a)と(c)、(a)と(b)と(c)の混合方法は特に規定はないが、例えばヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、Vブレンダー等でドライブレンドしてもよく、更に押出機で溶融化してペレット化しても良い。あるいは、各重合体の製造時、重合開始前、重合反応途中、重合体の後処理等の段階で、添加しても良い。必要に応じて添加剤を配合する場合は、例えば前記(a)、(b)、(c)にこれら添加剤を更に所定の割合で配合し、前記と同様の混合方法によることができる。

【0040】本発明の内層若しくは二層の場合の一方の外層には、スチレン系重合体であれば特に制限はなく、前記(a)で説明したスチレン-ブタジエンブロック共重合体、(b)で説明したビニル芳香族炭化水素系重合体重合体、ABS樹脂、スチレン-アクリロニトリル共重合体等が挙げられる。これらの樹脂若しくは重合体は、単独で使用しても良いし、併用しても良い。好ましくは、(a)として用いる重合体と異なるスチレン-ブタジエンブロック共重合体及び/又は(b)で説明したビニル芳香族炭化水素系重合体で、(i)ビニル芳香族炭化水素重合体、(ii)ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸からなる共重合体、(iii)ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体、(iv)ゴム変性スチレン系重合体から選ばれた少なくとも1種の重合体であり、同一でも異なってもよい。また、各種添加剤も前記同様配合できる。これらの混合方法も前記と同様の混合方法によることができる。

【0041】本発明の熱収縮性多層フィルムは、表裏層用、内層用に上記の樹脂を各々押出機で溶融し、それをダイ内又はフィードブロック等で多層化後、一軸、二軸あるいは多軸に延伸することによって得られる。ダイは、Tダイ、環状ダイ等公知のものが使用できる。一軸延伸の例としては、押し出されたシートをテンターで押

し出し方向と直交する方向に延伸する方法、押し出されたチューブ状フィルムを円周方向に延伸する方法等が挙げられる。二軸延伸の例としては、押し出されたシートをロールで押し出し方向に延伸した後、テンター等で押し出し方向と直交する方向に延伸する方法、押し出されたチューブ状フィルムを押し出し方向及び円周方向に同時又は別々に延伸する方法等が挙げられる。なお、内層としては一層である必要はなく、二層以上であっても勿論良い。

【0042】本発明において、延伸温度は60～120℃が好ましい。60℃では延伸時にシートやフィルムが破断してしまい、また、120℃を越える場合は良好な収縮特性が得られないため好ましくない。延伸倍率は、特に制限はないが、1.5～8倍が好ましい。1.5倍では熱収縮性が不足してしまい、また、8倍を越える場合は延伸が難しいため好ましくない。これらのフィルムを熱収縮性ラベルや包装材料として使用する場合、熱収縮率は温度80℃において20%以上必要である。20%では収縮時に高温が必要となるため、被覆される物品に悪影響を与えてしまい好ましくない。好ましい熱収縮率は同温度で30%以上である。また、フィルムの厚さは10～300μmが好適である。

【0043】本発明のフィルムの少なくとも一つの外層フィルム表面の静止摩擦係数は、0.2～0.5であることが好ましい。0.2未満では印刷性が劣ったり、巻いたフィルムが横滑りしてしまうため、また、0.5を超えると耐ブロッキング性が劣るため、実用に供せない。静止摩擦係数は、前記(a)、(b)、(c)の配合量のほか、延伸温度や延伸後のヒートセット温度等によっても制御可能である。

【0044】本発明の熱収縮性フィルムの用途としては、熱収縮性ラベル、熱収縮性キャップシール等が特に好適であるが、その他、包装フィルム等にも適宜利用することができる。

【0045】

【実施例】次に実施例をもって本発明を更に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0046】実施例1～11及び比較例1～5

(イ) 外層用成分について

成分(a)：表1に示すとおりビニル芳香族炭化水素-共役ジエンブロック共重合体を用いた。

【0047】

【表1】

重合体	単量体単位の割合 (質量%)	ブロック率 (質量%)	オゾン分解後の 数平均分子量
a 1	ブタジエン 16	84	30,000
	スチレン 84		
a 2	ブタジエン 25	83	23,000
	スチレン 75		
a 3	ブタジエン 45	75	21,000
	スチレン 55		
a 4	ブタジエン 5	88	48,000
	スチレン 95		
a 5	ブタジエン 21	65	22,000
	スチレン 79		
a 6	ブタジエン 24	95	46,000
	スチレン 76		
a 7	ブタジエン 26	72	8,000
	スチレン 74		
a 8	ブタジエン 20	86	70,000
	スチレン 80		

【0048】成分(b)：表2に示すとおり(i)ビニル芳香族炭化水素重合体、(ii)ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸からなる共重合体、(iii)ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体、(iv)ゴム変性スチレン系重合体を用いた。

【0049】

【表2】



重合体	重合体構造	単量体単位の割合 (質量%)
b 1	ポリスチレン	スチレン 100
b 2	HIPS	ブタジエン 7
		スチレン 93
b 3	スチレン- メタクリル酸 共重合体	メタクリル酸 10
		スチレン 90
b 4	スチレン- n-ブチル アクリレート共 重合体	n-ブチルアクリレート 20
		スチレン 80

【0050】成分(c):表3に示すとりの(v)脂肪酸アミド、(vi)炭化水素ワックス、(vii)脂肪酸を用いた。

【0051】

【表3】

滑剤	構 造
c 1	エチレンビスステアリン酸アミド
c 2	マイクロクリスタリンワックス
c 3	ステアリン酸

【0052】(ロ)内層用成分について表4に示す通りのスチレン系重合体を用いた。

【0053】

【表4】

重合体	重合体構造	単量体単位の割合 (質量%)
d 1	スチレン-ブタ ジエンブロック 共重合体	ブタジエン 22
		スチレン 78
d 2	ポリスチレン	スチレン 100
d 3	スチレン-n- ブチルアクリレ ート共重合体	n-ブチルアクリレート 17
		スチレン 83
d 4	MBS	メチルメタクリレート 21
		ブタジエン 45
		n-ブチルアクリレート 2
		スチレン 32

【0054】(ハ)フィルムの製造

外層用成分として表1に示した(a)ビニル芳香族炭化水素-共役ジエンブロック共重合体、表2に示した

(b)ビニル芳香族炭化水素系重合体、表3に示した

(c)滑剤、並びに内層用成分として表4に示したスチレン系重合体を用いて、表5～表7に示した各層の原料重合体の配合量(質量部)、層比(%)で熱収縮性多層フィルムを作成した。フィルムは、まず各層に対応する重合体又は重合体組成物を別々の押出機で溶融し、Tダイ内で多層化し、厚さ0.3mmのシートを成形した。その後、東洋精機製作所社製の二軸延伸装置を用い、温度90℃で5倍に横一軸延伸することによって延伸フィルム作成した。

【0055】表5～表7に各層の原料重合体の配合量(質量部)、層比(%)とともに物性を示した。

【0056】なお、フィルムの各物性は下記の方法によって評価した。

(1)引張弾性率:JIS K6871に準拠し、エー・アンド・デイ社製テンシロン万能試験機(RTC-1210A)を用いて測定した。

(2)熱収縮率:80℃の温水中に30秒間浸漬し、次式より算出した。熱収縮率(%)=[(L1-L2)/L1]×100、但し、L1:浸漬前の長さ(延伸方向)、L2:80℃の温水中に30秒間浸漬した収縮後の長さ(延伸方向)

(3)静止摩擦係数:東洋精機製作所社製の摩擦測定器(AN型)のスレッドに10cm×6.4cmに切り出したフィルムを、また、傾斜板に28cm×10cmに切り出したフィルムをセットした後、摩擦角X(°)を測定し、tan Xの値を静止摩擦係数とした。

(4)耐ブロッキング性:35mm×50mmの大きさに切り出したフィルムを4枚用意する。このフィルムを重ね合わせ、その両側からSUSの板をあて、ボルトで締め付ける。温度70℃の温水に30分間浸漬した後重ねたフィルムを取り出す。フィルムを指で横にずらし、動かし易さを下記の段階で評価した。

○:容易に動く。

△:動きにくい。

×:動かない。

【0057】(5)インキ剥離率:フィルムに大日精化

社製インキ「STR722（黄）」を塗布し、2時間風乾した後、セロハンテープを貼付して剥がす剥離試験方法により、次式によりインキ剥離率を算出して評価した。

$$\text{インキ剥離率（\%）} = (\text{インキが剥がれた面積}) / (\text{セロテープ（登録商標）を貼付したインキ塗布面の面積}) \times 100$$

（6）フィルムの層間密着性

得られた延伸フィルムにハサミで切れ目を入れた後、横に広げて下記の段階で剥離性を評価した。

○：広げても層剥離しない。

△：広げると層剥離するが、容易にはその層だけを剥がせない。

×：広げると層剥離し、容易にその層だけを剥がせる。

【0058】表5～表7に示した物性評価より、本発明のフィルムは、剛性、熱収縮性、滑性、耐ブロッキング性、印刷性及び層間密着性に優れることがわかる。

【0059】

【表5】

		実 施 例											
		1		2		3		4		5		6	
表層および裏層	配合量	a 1	100	a 2	80	a 1	100	a 2	90	a 1	60	a 2	100
				b 1	20	b 2	1	b 3	10	b 4	40		
		c 1	0.10	c 3	0.45	c 2	0.20	c 1	0.12	c 2	0.05	c 1	0.16
								c 3	0.10			c 2	0.18
内層（中間層）	配合量	d 1	100	d 1	100	d 1	55	d 1	90	d 3	100	d 1	30
						d 3	45	d 2	10			d 3	55
												d 4	15
表／中間／裏層比		10/80/10		10/80/10		10/80/10		10/80/10		20/60/20		20/60/20	
引張弾性率（MPa）		1,540		1,610		1,850		1,670		1,940		1,510	
熱収縮率（％）		44		42		46		40		50		48	
静止摩擦係数		0.45		0.24		0.29		0.34		0.36		0.26	
耐ブロッキング性		○		○		○		○		○		○	
インキ剥離率（％）		0		20		10		10		0		10	
層間密着性		○		○		○		○		○		○	

【0060】

【表6】

		実 施 例									
		7		8		9		10		11	
表層および裏層	配合量	a 1	100	a 5	100	a 6	100	a 7	100	a 8	100
		c 1	0.10	c 1	0.10	c 1	0.10	c 1	0.10	c 1	0.10
		c 2	0.15								
		c 3	0.20								
内層（中間層）	配合量	d 1	100	d 1	100	d 1	100	d 1	100	d 1	100
表／中間／裏層比		20/60/20		10/80/10		10/80/10		10/80/10		10/80/10	
引張弾性率（MPa）		1,530		1,300		1,920		1,510		1,710	
熱収縮率（％）		44		44		30		46		36	
静止摩擦係数		0.24		0.31		0.49		0.20		0.50	
耐ブロッキング性		○		○		△		○		△	
インキ剥離率（％）		20		10		0		30		0	
層間密着性		○		△		○		△		○	

【0061】

【表7】

		比較例				
		1	2	3	4	5
表層および裏層	配合量	a 3   1 0 0	a 4   1 0 0	a 1   1 0 0	a 1   1 0 0	a 1   4 0
						b 1   6 0
		c 1   0.10	c 1   0.10	c 1   0.01	c 1   0.60	c 1   0.10
内層（中間層）	配合量	d 1   1 0 0	d 1   1 0 0	d 1   1 0 0	d 1   1 0 0	d 1   1 0 0
表／中間／裏層比		10/80/10	10/80/10	10/80/10	10/80/10	10/80/10
引張弾性率（MPa）		990	1,990	1,530	1,550	2,000
熱収縮率（％）		46	17	45	43	15
静止摩擦係数		0.40	0.51	0.90	0.10	0.40
耐ブロッキング性		○	△	×	○	○
インキ剥離率（％）		10	0	0	100	0
層間密着性		○	○	○	×	○

【0062】

【発明の効果】本発明の熱収縮性多層フィルムは、剛性、熱収縮性、滑性、耐ブロッキング性、印刷性及び層

間密着性に優れるので、各種印刷を施したラベルやキャップシール等種々の包装用フィルムとして用いることが出来る。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テ-マコード（参考）

C O B L 53/02

C O B L 53/02

// (C O B L 53/02

(C O B L 53/02

25:02)

25:02)

(C O B L 53/02

(C O B L 53/02

51:04)

51:04)

(C O B L 53/02

(C O B L 53/02

91:06)

91:06)

F ターム(参考) 4F100 AH02A AH03A AK01A AK11A  
AK11B AK12A AK12B AK25A  
AK25B AK28A AK28B AK73A  
AK73B AL01A AL01B AL02A  
AL02B AL06A AL06B AN02A  
AN02B AT00B BA02 BA16  
CA19A JA03 JA07A JK01  
JK06 JK07 JK10A JK14  
JK15 JK16A JL00 YY00A  
4J002 AE033 AE053 BB033 BB253  
BC032 BC042 BC072 BN022  
BN142 BN152 BN162 BN212  
BP011 EF056 EF066 EF076  
EP016 EP026 FD070 FD173  
FD176 GC00 GF00 GG02  
GJ02  
4J026 HA05 HA06 HA20 HA26 HA32  
HA39 HA48 HB14 HB15 HB16  
HB20 HB26 HB32 HB39 HB42  
HB45 HB48 HB49 HE01